

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-313134
(43)Date of publication of application : 08.11.1994

(51)Int.Cl.

C09D 5/44
C09D 5/44
C09D 5/44
C09D201/08
G03F 7/038
G03F 7/039
H05K 3/00

(21)Application number : 05-125499

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1993

(72)Inventor : IMAI GENJI

IWAZAWA NAOZUMI
YAMAOKA TSUGIO

(54) WATER-BASED PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND FORMATION OF PATTERN THEREWITH

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition useful as e.g. a positive electrodeposition photoresist having high resolution and excelling in an ability to form a fine image pattern and to provide a process for forming a pattern therewith.

CONSTITUTION: A water-based photosensitive composition prepared by neutralizing a composition containing 100 pts.wt. polymer (A) having 0.5-10 equivalents of carboxyl groups per kg of the polymer, 5-150 pts.wt. compound (B) having at least two vinyl ether groups in the molecule, and 0.1-40 pts.wt., per 100 pts.wt. total of components A and B, compound (C) which forms an acid upon irradiated with an actinic radiation as the essential components with a basic compound and dissolving or dispersing the neutralized composition in water and a process for forming a pattern using this composition is provided.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-313134

(43)公開日 平成6年(1994)11月8日

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C 0 9 D 5/44 P R L 7211-4 J
P R G 7211-4 J
P R N 7211-4 J
201/08 P D G 7415-4 J
G 0 3 F 7/038

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-125499

(22)出願日 平成5年(1993)4月27日

(71)出願人 000001409
関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(72)発明者 今井 玄児
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内
(72)発明者 岩沢 直純
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内
(72)発明者 山岡 亜夫
千葉県船橋市本中山3丁目22番7号
(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外2名)

(54)【発明の名称】 水性感光性組成物及びパターンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 高解像度で、微細画像パターン形成能に優れたポジ型電着フォトレジスト等に有用な水性感光性組成物及びそれを用いたパターンの製造方法を提供する。

【構成】 A) カルボキシル基を重合体1kgあたり0.5~1.0当量含有する重合体を100重量部、B) 一分子中に少なくとも2個以上のビニルエーテル基を含有する化合物を5~150重量部、及びC) 活性エネルギー線照射により酸を発生する化合物をA)とB)との合計量100重量部に対して0.1~4.0重量部を必須成分として含む組成物を塩基性化合物で中和し、水中に溶解又は分散した事を特徴とする水性感光性組成物及びそれを用いたパターンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) カルボキシル基を重合体1kgあたり0.5～1.0当量含有する重合体を100重量部、B) 一分子中に少なくとも2個以上のビニルエーテル基を含有する化合物を5～150重量部、及びC) 活性エネルギー線照射により酸を発生する化合物をA)とB)との合計量100重量部に対して0.1～40重量部を必須成分として含む組成物を塩基性化合物で中和し、水中に溶解又は分散したことを特徴とする水性感光性組成物。

【請求項2】 請求項1記載の水性感光性組成物を導電性表面を有する基板に電着法により塗布する工程、当該基板を加熱する工程、活性エネルギー線を選択的に照射する工程、照射後に基板を加熱する工程、塩基性現像液で現像する工程を順次行うことを特徴とするパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水性感光性組成物及びそれを用いたパターンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線基板の回路パターンの高密度化、スルーホールの小径化に伴い回路パターンの解像度の向上、スルーホール形成の信頼性の向上が望まれている。この目的のために、ポジ型電着フォトレジストが注目されている。

【0003】 現在、ポジ型電着フォトレジスト組成物は、中和することにより水に溶解又は分散する樹脂と、感光剤としてキノンジアジド化合物を組み合わせた組成物を中和し、水に溶解し又は分散したものや、上記した樹脂にキノンジアジド化合物を化学的に結合した樹脂を同様にして水に溶解又は分散したものが提案されている。

【0004】 この組成物は紫外線の照射によりナフトキノンジアジド基が光分解しケテンを経由してインデンカルボン酸を形成する反応を利用している。

【0005】 しかし、このキノンジアジド型の物は感光性が低く露光時間が長くなり作業効率が悪い。また、キノンジアジド基は水系中では安定性が悪く、電着塗装法のように浴中に入れられた組成物の長期安定性が要求される用途には問題がある。

【0006】 又、現像の原理は露光部と未露光部に生じる溶解度の差を利用していいるが、電着フォトレジストでは被膜形成成分自身が本質的に現像液である塩基性の化合物の水溶液に溶解或いは分散するため現像条件が微妙であり、良好な再現性を得るために厳密な現像条件の制御が必要である。又未露光部のレジスト膜が一部溶解ないしは膨潤する事は避けられず、形成されたパターンのエッティング液に対する耐性が低下したり、形成されるパターンの精度が低下しやすい等の欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記した如き従来のキノンジアジド化合物を感光剤としたポジ型電着フォトレジストの欠点を解決した、新規な原理に基づく水性感光性組成物、及びそれを用いたレジストパターンの製造法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ポジ型感光性電着組成物がもつ前述の如き欠点を克服する方法について鋭意研究した結果、今回、カルボキシル基を含む重合体、多ビニルエーテル化合物、及び活性エネルギー線照射により分解して酸を発生する化合物からなる電着組成物は、それから形成された電着塗膜を加熱すると、カルボキシル基とビニルエーテル基との付加反応により架橋して、溶剤やアルカリ水溶液に対して不溶性となり、さらに活性エネルギー線を照射し且つ照射後加熱すると、発生した酸の触媒作用で架橋構造が切断されて照射部分が溶剤やアルカリ水溶液に対して再び可溶性になるという全く新規なメカニズムで機能する感光性電着組成物となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 かくして、本発明は、A) カルボキシル基を重合体1kgあたり0.5～1.0当量含有する重合体を100重量部、B) 一分子中に少なくとも2個以上のビニルエーテル基を含有する化合物を5～150重量部、及びC) 活性エネルギー線照射により酸を発生する化合物をA)とB)との合計量100重量部に対して0.1～40重量部を必須成分として含む組成物を塩基性化合物で中和し、水中に溶解又は分散したことを特徴とする水性感光性組成物、及びそれを用いたパターンの製造方法を提供するものである。

【0010】 即ち、本発明の組成物によれば、未露光部分は架橋構造を取ることにより現像に用いられる現像液に対して完全に不溶化され、現像時に未露光部の溶解や膨潤が全く生じないために上述した従来のポジ型電着レジストにみられるような問題点を生ずることがない。

【0011】 また、本発明の組成物は、キノンジアジドを感光剤とするレジストのように吸光係数の高い官能基を多量に使用する必要がないので活性エネルギー線に対する透明性を高くすることができ、また、照射部に発生した酸は加熱時に触媒として作用し、架橋構造を連鎖的に切断するために感度を高くすることが出来る。

【0012】 さらに、本発明の組成物により形成されるパターンは、コントラストが極めて大きく、従って微細パターン用のレジストとして非常に有用である。

【0013】 又、キノンジアジド基のような水系で不安定な基を含まないので水系での安定性は極めて高く、電着塗装法で長期間信頼性の高い被膜を形成できる。

【0014】 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0015】 A) カルボキシル基を含有する重合体

50 本重合体A) は、一分子中に少なくとも1つのカルボキ

シル基を含む皮膜形成性の重合体であり、例えば、カルボキシル基を含有する重合性不飽和单量体の単独重合体、該カルボキシル基含有单量体と他の共重合可能な单量体との共重合体、分子鎖中又は分子末端にカルボキシル基を有するポリエステル系、ポリウレタン系、ポリアミド系などの樹脂等が挙げられる。

【0016】上記カルボキシル基を含有する重合性不飽和单量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等が挙げられ、また、これらカルボキシル基含有单量体と共重合可能な他の单量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル等の(メタ)アクリル酸の炭素数1~12のアルキルエステル；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル等の(メタ)アクリル酸の炭素数2~6のヒドロキシアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等のビニル芳香族化合物；酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン等が挙げられ、これら单量体は、それぞれ単独で用いてもよく、又は、2種以上組合せて使用することができる。

【0017】殊に、該他の单量体として、スチレン、炭素数1~6のアルキル置換されたスチレン、(例えばp-tert-ブチルスチレン)などのビニル芳香族化合物を使用することが、形成される画像パターンの精度、耐エッティング性等の点で好適である。

【0018】カルボキシル基含有重合体A)は、一般に約3,000~約100,000、特に約5,000~約30,000の範囲内の数平均分子量を有していることが好ましく、また、カルボキシル基の含有量は、重合体1kgあたり一般に0.5~1.0当量、特に0.7~5当量の範囲内にあることが望ましい。

【0019】カルボキシル基の含有量が0.5当量/kgより少ないと、活性光線照射前の加熱時に膜の架橋度が十分でなく現像性が低下し、また、組成物の水溶解性又は水分散性が不足し、組成物の液安定性が不十分になる。他方、1.0当量/kg以上では電着塗装時の作業性が低下するので好ましくない。

【0020】また、重合体A)は、そのガラス転移温度(T_g)が0°C以上、特に5~70°Cの範囲内にあることが好適である。 T_g が0°C未満であると、電着塗膜が粘着性を示し、ゴミやホコリなどがつきやすくなり、取り扱い難くなる傾向がある。

【0021】B) 一分子中に2個以上のビニルエーテル

基を含む化合物

本化合物B)は、一分子中に式-R-O-CH=CH₂[ここで、Rはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基などの炭素数1~6のアルキレン基を表す]で示されるビニルエーテル基を少なくとも2個、好ましくは2~4個含有する低分子量又は高分子量の化合物であり、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノール樹脂などのポリフェノール化合物や、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオール類とクロロエチルビニルエーテルなどのハロゲン化アルキルビニルエーテルとの縮合物；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物と、ヒドロキシエチルビニルエーテルのようなヒドロキシアルキルビニルエーテルとの反応物等が挙げられる。

【0022】特に、上記ポリフェノール化合物とハロゲン化アルキルビニルエーテルの縮合物及び芳香環をもつポリイソシアネート化合物とヒドロキシアルキルビニルエーテルとの反応物が、エッティング耐性、形成されるパターンの精度等の観点から好適である。

【0023】化合物B)は、常温で液状又は、その融点又は軟化点が150°C以下、特に、130°C以下のものが活性光線照射前の加熱時に、重合体A)中にmigrationしやすく、重合体A)のカルボキシル基と化合物B)のビニルエーテル基との付加反応が起りやすく好ましい。

【0024】C) 活性エネルギー線照射により酸を発生する化合物

本化合物C)は、後述する活性エネルギー線の照射により分解して、前記重合体A)と化合物B)との間で形成される架橋構造を切断するのに十分な強度の酸を発生する化合物であり、例えば、下記式で示されるものが含まれる。

【0025】Ar₂I⁺·X⁻ (I)

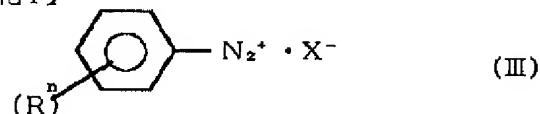
(式中、Ar₂はアリール基、例えばフェニル基を表し、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表す。)

【0026】Ar₃S⁺·X⁻ (II)

(式中、Ar₃及びX⁻は上記と同じ意味を有する。)

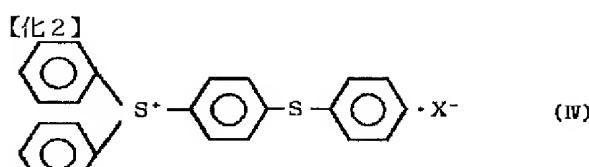
【0027】

【化1】



(式中、Rは炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を表し、nは0~3を表し、X⁻は上記と同じ意味を有する。)

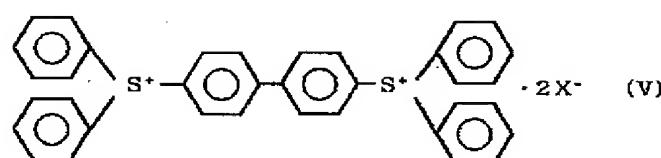
【0028】



(式中、X- は上記と同じ意味を有する。)

【0029】

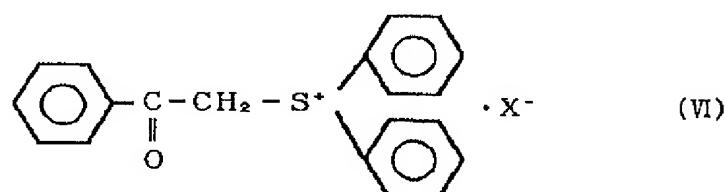
【化3】



(式中、X- は上記と同じ意味を有する。)

【0030】

【化4】



(式中、X- は上記と同じ意味を有する。)

【0031】

20 (式中、X- は上記と同じ意味を有する。)

【化5】

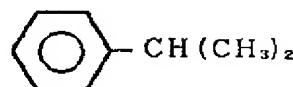
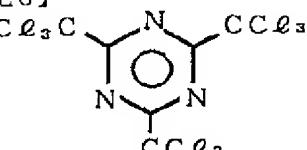
【0032】



Fe+ · X-

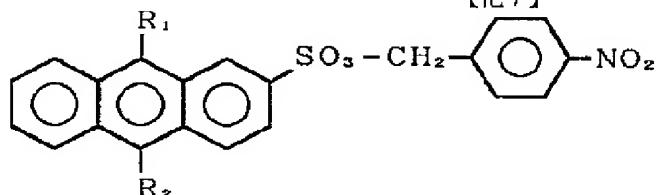
(VII)

【化6】



【0033】

【化7】



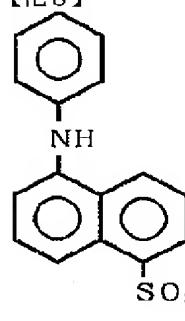
(式中、R1 及びR2 はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す。)

【0034】

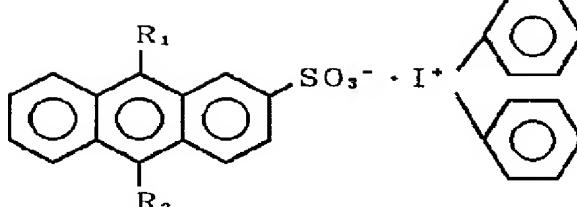
【0035】

【化8】

【化9】

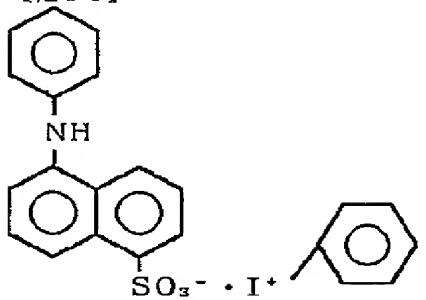


7

(式中、R₁ 及び R₂ は上記と同じ意味を有する。)

【0036】

【化10】

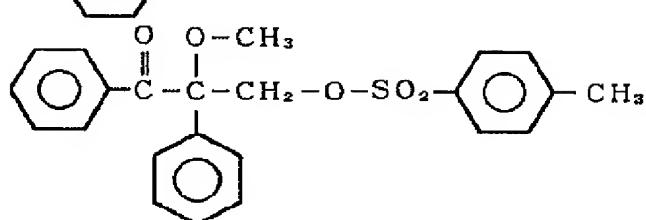


【0037】

【化11】

10

(XIII)



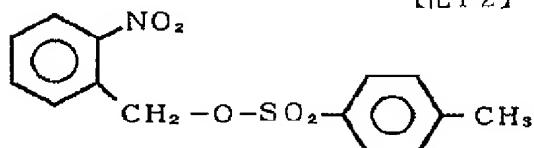
(XII)

20

(XIII)

【0038】

【化12】



(XIV)

【0039】水性感光性組成物

本発明の水性感光性組成物は、以上に述べたカルボキシル基含有重合体A)、ビニルエーテル基含有化合物B)、及び光酸発生化合物C)の3成分を必須成分として含有し、該重合体A)のカルボキシル基を塩基性化合物で中和し、水に溶解又は分散したものであり、これら成分の配合割合は、該組成物の用途に応じて広い範囲にわたって変えることができるが、ビニルエーテル基含有化合物B)の含有量は、カルボキシル基含有重合体A)100重量部に対して、一般に5~150重量部、特に10~100重量部の範囲内で使用することが好ましく、また光酸発生化合物C)は、カルボキシル基含有重合体A)とビニルエーテル基含有化合物B)との合計量100重量部に対して一般に0.1~40重量部、特に0.2~20重量部の範囲内で用いるのが適当である。

【0040】本発明の水性感光性組成物には必要に応じて増感色素を配合してもよく、使用し得る増感色素とし

ては、例えばフェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、ピレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系等の色素が挙げられる。

【0041】これら増感色素の配合量は、カルボキシル基含有重合体A)100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.3~5重量部の範囲内が適当である。

【0042】また、形成されるレジスト膜に適当な可撓性、非粘着性等を付与するために、本発明の組成物には、フタル酸エステル等の可塑剤、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等を添加してもよい。添加量は通常当該重合体A)、ビニルエーテル基含有化合物B)、酸発生化合物C)の合計量100重量部に対して50重量部以下であることが好ましい。

【0043】さらに、本発明の組成物には必要に応じて、流動調節剤、染料、顔料等の着色剤等を添加しても

50

よい。

【0044】本発明の水性感光性組成物は、以上に述べた各成分をそのまま、又は必要に応じて溶解中で混合し、次いで塩基性化合物で中和し、水に溶解又は分散して調製することができる。

【0045】その際に使用し得る溶剤としては組成物の成分を溶解でき、常温で水に10重量%以上溶解する物が好ましく、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール等のアルコール類；エチレンギリコール、プロピレンギリコール、又はそれらのジエーテルのメタノール、エタノール、ブタノール、等のモノエーテル又はメタノール、エタノール、プロパノールのジエーテル等のグリコールエーテル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類を挙げることができる。これらの溶剤は単独でも又は2種類以上混合して用いてもよい。

【0046】これらの溶剤は通常、カルボキシル基含有重合体A)、ビニルエーテル基含有化合物B)、及び光酸発生化合物C)の合計量100重量部に対して20重量部以下であることが好ましい。

【0047】更に、後述する電着塗装時の印加電圧、造膜性の調整のために補助的に水に対する溶解度が10重量%以下の溶剤を使用してもよい。

【0048】これらの溶剤としてはメチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソフォロン等のケトン類；ノルマルブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類；エチレンギリコール、プロピレンギリコール或いはそれらのジエーテルのヘキサノール、オクタノール、フェノール等のモノエーテル又はブタノール、ヘキサノール、オクタノール、フェノール等のジエーテル類；トルエン、キシレン、アルキルベンゼン等の芳香族炭化水素類；沸点80°C以上の脂肪族炭化水素類などを挙げる事が出来る。これらの溶剤は単独でも又は2種類以上混合して用いてもよい。

【0049】これらの溶剤は通常、カルボキシル基含有重合体A)、ビニルエーテル基含有化合物B)、及び光酸発生化合物C)の合計量100重量部に対して20重量部以下であることが好ましい。

【0050】中和に用いる塩基性化合物としてはトリエチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類；苛性ソーダ、苛性カリ等の無機アルカリ類等を挙げる事が出来る。これらの塩基性化合物は単独でも又は2種類以上を混合して用いてもよい。通常これらの塩基性化合物はカルボキシル基に対して0.1~1.0当量の範囲で使用される事が好ましい。

【0051】水中に溶解或いは分散する方法は当該重合体A)、ビニルエーテル基含有化合物B)、酸発生化合

物C)、中和剤、また、必要ならば前述した溶剤などの成分を混合した混合物を攪拌しつつ徐々に水を加える。当該混合物を攪拌されている水中に徐々に加える等の公知の方法によれば良い。かくして得られた組成物の固形分濃度は特に制限はないが通常0.5~50重量%であることが好ましい。

【0052】パターンの形成

本発明の水性感光性組成物を使用するパターンの形成は、以下に述べるようにして行なうことができる。

【0053】まず、導電性表面を有する基板、例えば、プリント配線用銅箔積層板等の基板上に当該組成物を電着法で乾燥膜厚0.5~1.5μm程度になるように塗布する。電着法による塗布は本発明による組成物を電着浴に入れ被塗布物を陽極とし、対極との間に直流電源を繋ぎ通電する。通電は一定電圧を印加する定電圧法でも、一定電流密度を印加する定電流法でも又はそれらを組み合わせた様式の通電方式であっても良い。又通電初期に徐々に電圧、ないしは電流密度を上昇させて所定値にいたらしめる方法を組み合わせても良い。

【0054】定電圧法の場合は通常5~250Vの電圧を10秒から5分印加する事により、定電流法の場合は通常5~100mA/dm²で5秒から5分印加する事により所定の膜厚を得る事が出来る。

【0055】電着塗装による塗布膜厚は厳密に制限されるものではなく、形成されるパターンの使用目的等に応じて変えることができるが、通常、乾燥膜厚で約0.5~約1.5μmの範囲内が適当である。

【0056】該組成物が塗布された基板を、カルボキシル基含有重合体A)とビニルエーテル基含有化合物B)との間で架橋反応が実質的に起る温度及び時間条件下、例えば、約60~約150°Cの温度で約1~約30分間加熱して、塗膜を架橋硬化させる。

【0057】次いで、基板上の硬化塗膜に対して、ポジ型フォトマスク、縮小投影露光機、直接描画機等を用いて活性エネルギー線を画像選択的に照射する。ここで使用しうる活性エネルギー線は、感光性組成物に配合されている光酸発生化合物C)の種類等に依存して選択されるが、例えば、電子線、波長200~600nmの単色光線又はそれらの混合光線等が挙げられる。

【0058】活性エネルギー線が照射された基板は、次いで、該照射により発生した酸の存在下で前記硬化塗膜の架橋構造の切断が生ずるような温度及び時間条件下、例えば約60~約150°Cの温度で約1~約30分間加熱し、照射部分の塗膜の架橋構造を実質的に切断する。

【0059】このように加熱-照射-加熱処理された基板を現像液で処理することにより、基板上にパターンを形成することができる。現像液としては、カルボキシル基含有重合体A)を溶解する能力のある液体、例えば、水溶性有機塩基、例えばアルカノールアミン、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイドなどのヒドロキシア

ンモニウム塩類；無機アルカリ、例えば苛性ソーダ、炭酸ソーダ、メタ珪酸ソーダ等の水溶液を用いることができる。

【0060】これらの現像液に用いられる物質は単独でも、2種類以上を混合して用いても良い。現像液の濃度は、通常0.05~1.0重量%の範囲内である事が好ましい。

【0061】現像は現像液に該基板を浸漬したり、現像液を基板に吹き付けるなどのそれ自体既知の方法により行うことが出来る。パターン形成後必要に応じて基板を水洗及び／又は加熱乾燥することができる。

【0062】更に、画像パターンがエッチング可能な基板上に形成されている場合は露出している基板部分を適当なエッチング剤でエッチングし必要ならば次いで基板上に残存する被膜を熱アルカリや溶剤などの剥離剤を用

カルボキシル基含有重合体A-1の合成

アクリル酸	216部
スチレン	500部
n-アクリルメタクリレート	284部
アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)	50部

よりなる混合物を80℃に加熱し攪拌しているメトキシプロパノール600部中に2時間をして滴下した後その温度に更に2時間保って重合体A-1を得た。固形分

いて剥離することにより、レリーフ画像を製造することができる。

【0063】このようにして形成されるパターンは、非常に細密なパターンであり、コントラストも優れており、特に、レジスト膜の未露光部分が架橋構造をとるため、従来のポジ型電着フォトレジストにくらべて未露光部が現像液や、エッチング液に対する耐性に優れ、形成されるパターンの精度が優れており、そのため、微細パターンのプリント回路板の製造や、金属微細加工等の分野において広範な応用が期待される。

【0064】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、「部」及び「%」は重量基準である。

【0065】製造例1

約62.5%、カルボキシル基3モル/kg、芳香族環含有量34.6重量部/100重量部重合体

【0066】製造例2

カルボキシル基含有重合体A-2の合成

メタアクリル酸	288部
スチレン	300部
n-アクリルアクリレート	255部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	157部
t-アクリルパーオキシベンゾエート	100部

よりなる混合物を110℃に加熱し、攪拌している2-ブロキシエタノール1,000部中に2時間をして滴下した後その温度に更に2時間保って重合体A-2を得

た。固形分約50%、カルボキシル基4モル/kg、芳香族環含有量20.7重量部/100重量部重合体

【0067】製造例3

カルボキシル基含有重合体A-3の合成

アクリル酸	72部
スチレン	650部
エチルアクリレート	100部
n-アクリルアクリレート	178部
AIBN	75部

よりなる混合物を製造例1と全く同様にして重合して、重合体A-3を得た。固形分約62.5%、カルボキシル基含有量1モル/kg、芳香族環含有量4.5重量部/100重量部重合体

時間加熱反応させた。反応部を3回脱イオン水で洗浄した後、油層を分離した。油層を蒸留して未反応2-クロロエチルビニルエーテル及びトルエンを除去してビニルエーテル化合物B-1を得た。分子中にビニルエーテル基を2個含んでいた。

【0069】製造例5

ビニルエーテル化合物B-2の合成

【0068】製造例4

ビニルエーテル化合物B-1の合成

ビスフェノールA 45.6g、2-クロロエチルビニルエーテル80ml、トルエン100mlを250mlのフラスコに入れ窒素置換後20gの水酸化ナトリウムを投入し、80℃で30分加熱した。その後4.56gのテトラブチルアンモニウムプロマイドを20mlの2-クロロエチルビニルエーテルに溶解した溶液を投入し95℃5

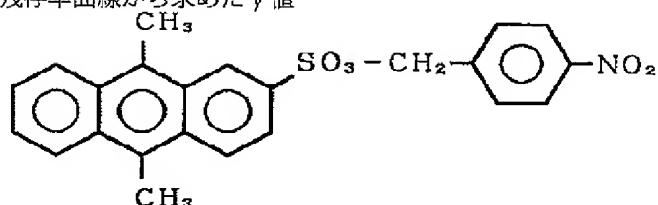
0-クレゾール1,490部、30%フォルマリン1,145部、脱イオン水130部、亜酸6.5部をフラスコに入れ60分加熱還流させた。次いで15%塩酸を13.5部を加え40分加熱還流させた。次いで400部の約15℃の脱イオン水を加え内容物を約75℃に保ち

樹脂を沈殿させた。次いで35%水酸化ナトリウム溶液を加え中和後水層を除去し、更に400部の脱イオン水を加え75℃で樹脂を洗浄した後水層を除去、更に同様な洗浄操作を2度繰り返した後減圧下に約120℃で乾燥してノボラックフェノール樹脂を得た。分子量約600であった。ビスフェノールA 45.6部の代わりに当該樹脂を15部を使用する以外は製造例4と全く同様の方法でビニルエーテル化合物B-2を得た。一分子中にビニルエーテル基約3.5個を含んでいた。

【0070】製造例6

重合体A-1 (固体分62.5%)
ビニルエーテル化合物B-1
光酸発生剤C-1 (注1)
トリエチルアミン

の混合物をジエチレングリコールジメチルエーテル250部に溶解した溶液を攪拌している脱イオン水695部に徐々に加えて固体分約10%の水分散液を得た。当該水分散液よりなる電着浴にポリイミドフィルムに厚さ18μmの銅箔を積層した基板を入れ陽極として対極との間に電流密度40mA/cm²の直流を1分間印加した後浴より引き出し水洗し次いで100℃で10分間乾燥した。膜厚は3.4μmであった。この基板に波長356nmの紫外光を照射量を段階的に変化させて照射後120℃で20分加熱した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いて現像した。紫外線照射量に対する現像後の膜の残存率曲線から求めたγ値



注2) γ値: コントラストを表す指標であり、値が大きいほどコントラストは高い。測定は、「フォトポリマー懇話会編、フォトポリマーハンドブック、101~10

重合体A-2 (固体分50%)
ビニルエーテル化合物B-2
光酸発生剤C-2 (注3)
増感色素1 (注4)
トリエチルアミン

の混合物を2-ブトキシエタノール200部、ベンジルアルコール40部に溶解し実施例1と同様にして404部の脱イオン水に加え、固体分約15%の水分散液を得た。次いでインジューム錫酸化物をガラス板に蒸着した透明電極を基板として用い、電流密度を20mA/cm²とする以外は実施例1と全く同様に電着塗装した後50℃で10分間乾燥した。膜厚は1.1μmであった。この基板を488nmの可視光線を用い、露光後の加熱条件を100℃10分間とする以外は実施例1と全く同様にして、γ値を求めた。γ値は10.9とコントラストは極

ビニルエーテル化合物B-3の合成

トリメチロールプロパン1モルとトリレンジイソシアネート3モルとを反応させたポリイソシアネートの7.5%エチレングリコールジメチルエーテル溶液875部と2-ヒドロキシエチルビニルエーテル264部とをジブチル錫ジアセート1部の存在下に35℃で3時間反応してビニルエーテル化合物B-3を得た。一分子中にビニルエーテル基を3個含んでいた。固体分約81%。

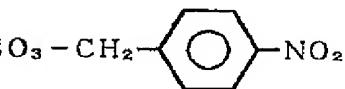
【0071】実施例1

160部
70部
10部
15部

(注2)は10.0と、コントラストが極めて高く、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかった。同様にして作成した基板上にパターンマスクを用いて365nmの紫外光線を露光量8mJ/cm²で照射した後、上記したのと全く同様に処理してライン/スペース=2/2μmの画像を形成した。画像パターンの断面形状を基板表面と画像パターン壁面とのなす角度で評価した。角度は87度であり極めて優れたパターン形状であった。画像形成最低露光量は6mJ/cm²であった。

注1)、光酸発生剤C-1: 下記式のものを用いた。

【化13】



3頁、(1989)、工業調査会「記載の方法によった。

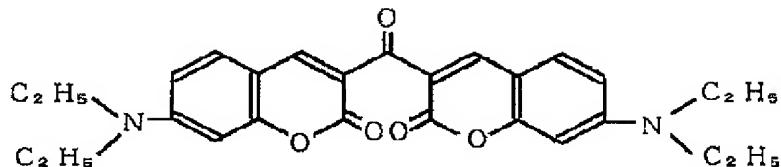
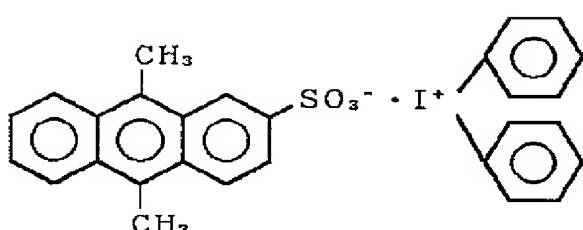
【0072】実施例2

200部
25部
8部
1部
10部

めて高く、又未露光部の減少、膨潤は全く認められなかった。次いで電着条件、乾燥条件を上記と同様にし、照射光線として488nmの可視光線を用い、ライン/スペース=1/1μmのフォトマスクを介し、露光量を3mJ/cm²で露光し、露光後の加熱条件を100℃10分とする以外は実施例1と全く同様にして画像パターンの形状を評価した。角度は89度であり極めて優れたパターン形状であった。画像形成最低露光量は2mJ/cm²であった。

注3)、光酸発生剤C-2: 下記式のものを用いた。

【化14】



【0073】実施例3

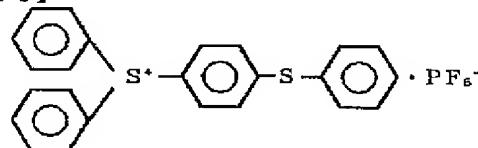
重合体A-3 (固形分62.5%)	160部
ビニルエーテル化合物B-3 (固形分81%)	20部
光酸発生剤C-3 (注5)	5部
トリエチルアミン	8部

の混合物をジメトキシジエチレングリコール100部、ベンジルアルコール30部に溶解し実施例1と同様にして485部の脱イオン水中に分散して固形分約15%の水分散液を得た。次いで当該水分散液よりなる電着浴に厚さ300μmの銅箔を入れ陽極とし、対極との間に40Vの直流を1分間印加した後基板を取り出し水洗後110℃で10分間乾燥した。膜厚は1.3μmであった。この基板を実施例1と全く同様にしてγ値を求めた。γ値は11.2と極めて高かった。次いで厚さ1.6mmのガラス強化エポキシ樹脂板に内壁を銅メッキした直径0.3~0.6mmのスルーホールを有する両面銅張り基板(銅厚45μm)に電圧印加時間を2.5分間とする以外は上記と全く同様にして被膜を基板上に形成した。膜厚は5.3μmであった。作成した基板上にスルーホール部に光を通さず、非スルーホール部以外の部分にライン/スペース=50/50μmのパターンを有するフォトマスクを介して超高圧水銀灯で365nmでモニタした光量で12mj/cm²露光後100℃で15分加熱した。次いで3%炭酸ソーダ水溶液で現像を行った後、塩化銅を用いて露出した銅をエッチングし、次いで3%苛性ソーダ水溶液で基板上の被膜を除去することによりレリーフ像を得た。スルーホール部の銅メッキは完全に保護されており、優れた形状のレリーフパターンが基板上に形成された。

性ソーダ水溶液で基板上の被膜を除去することによりレリーフ像を得た。スルーホール部の銅メッキは完全に保護されており、優れた形状のレリーフパターンが基板上に形成された。

注5)、光酸発生剤C-3:下記式のものを用いた。

【化15】



【0074】実施例4

貯蔵安定性

実施例1-3の分散液を容器に入れ密閉し40℃で3ヶ月放置した。放置後の分散液には、沈降、分離は認められず良好であった。貯蔵後の分散液を使用してそれぞれの実施例の試験を再び行った。特性には殆ど変化は無く、良好な結果が得られた。

【0075】比較例1

カルボキシル基含有重合体1	288部
アクリル酸	300部
スチレン	300部
n-ブチルアクリレート	112部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	100部

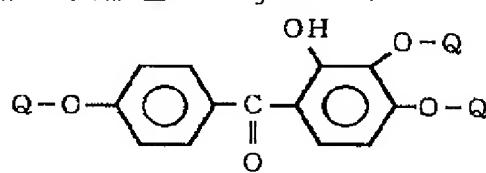
よりなる混合物を110℃に加熱し、攪拌している2-ブトキシエタノール1,000部中に2時間要して滴下した後その温度に更に2時間保って重合体1を得た。固

形分約50%、カルボキシル基4モル/kg、芳香族環含有量20.7重量部/100重量部重合体

重合体1 (固形分50%)	200部
感光剤1 (注6)	30部
ベンジルアルコール	15部

メトキシプロパノール
トリエチルアミン

を混合溶解し、攪拌されている脱イオン水 53.5 部中に徐々に添加して、固体分約 1.5% の水分散液を得た。電流密度を 50 mA/cm^2 とする以外は実施例 1 と同様にして γ 値を測定した。(膜厚 2.5 μm) γ 値は 2.5 であった。未露光部は露光部が完全に溶解した時点で約 2.5% 溶解した。現像液を 0.5% 炭酸ソーダ水溶液に変えて現像した。 γ 値は 3.4 未露光部は露光部が完全に溶解した時点で約 2% 溶解した。露光量を 80 mJ/cm^2 とし、

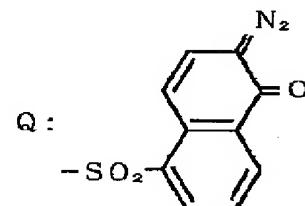


7.5 部
1.2 部

現像液に 0.5% 炭酸ソーダ水溶液を使用する以外は実施例 1 と全く同様にして基板上にパターンを形成し、その断面を観察した。基板とパターンのなす角度は 7.9 度であった。本例では露光量 60 mJ/cm^2 以下では画像を形成できなかった。

注 6)、感光剤 1 : 下記式のものを用いた。

【化 17】



【0076】比較例 2

重合体 2

o-ヒドロキシ安息香酸 60.0 部、o-クレゾール 9.0 部、30% フォルマリン 1.145 部、脱イオン水 1.30 部、�酸 6.5 部をプラスコに入れ 60 分加熱還流させた。次いで 1.5% 塩酸を 1.3.5 部を加え 40 分加

カルボキシル基 2.8 モル/kg 重合体

重合体 2

100 部

感光剤 1

30 部

ベンジルアルコール

100 部

エチレングリコールモノエチルエーテル

100 部

トリエチルアミン

15 部

を混合溶解し、攪拌されている 52.2 部の脱イオン水中に徐々に添加して固体分約 1.5% の水分散液を得た。電流密度を 50 mA/cm^2 とする以外は実施例 1 と同様にして γ 値を測定した。(膜厚 1.8 μm) γ 値は 4.2 であった。未露光部は露光部が完全に溶解した時点で約 6% 溶解した。同様にして作成した基板を用い、露光量を 80 mJ/cm^2 とする以外は実施例 1 と全く同様にして基板上にパターンを形成し、その断面を観察した。基板とパター

熱還流させた。次いで 40.0 部の約 15°C の脱イオン水を加え内容物を約 50°C に保ち樹脂を沈殿させた。更に 40.0 部の脱イオン水を加え 50°C で樹脂を洗浄した後水層を除去、更に同様な洗浄操作を 3 度繰り返した後減圧下に約 120°C で乾燥してノボラックフェノール樹脂を得た。分子量約 650 であった。

ンのなす角度は 8.2 度であった。本例では露光量 70 mJ/cm^2 以下では画像を形成できなかった。

【0077】比較例 3

貯蔵安定性

比較例 1-2 の分散液を容器に入れ密閉して 40°C で 1 カ月貯蔵した後状態を観察した。いずれも多量の沈降物、及び液の分離が認められた。

フロントページの続き

(51) Int.C1.5

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 F 7/039

501

H 05 K 3/00

F 6921-4 E